

Verfahren zur Herstellung eines Benzoësäureesters

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Benzoësäureesters durch Umsetzung einer Benzoësäure-Komponente mit Alkohol in Gegenwart eines Katalysators. Die Erfindung eignet sich besonders zur Herstellung von Fettsäureestern der Benzoësäure, die beispielsweise als Grundstoffe in Kosmetika eingesetzt werden.

Stand der Technik

Derartige Benzoësäureester werden beispielsweise in den US-Patenten 4,275,222 und 4,791,097 beschrieben. Als Katalysator für die Umsetzung der Benzoësäure mit dem entsprechenden Alkohol wird entweder Methansulfonsäure oder Zinnoxalat verwendet. Nach der Veresterungsreaktion muss das erhaltene Produkt zur Reinigung mehrfach gewaschen werden. Die Umsetzungen sind daher insgesamt relativ aufwändig, und die Ausbeute ist nicht zufriedenstellend.

Es bestand daher ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von Benzoësäureestern, welches einfach durchzuführen ist und ohne zusätzliche Aufarbeitungs- oder Reinigungsschritte zu hoch reinen Produkten führt, welche sich unter anderem in kosmetischen Zubereitungen verwenden lassen. Aufgabe der Erfindung ist es entsprechend, ein solches Verfahren anzugeben.

Beschreibung der Erfindung

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit dem Verfahren gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Verfahrensvarianten sind in den Unteransprüchen beschrieben.

In ihrem breitesten Aspekt betrifft die Erfindung also ein Verfahren zur Herstellung eines Benzoësäureesters durch Umsetzung einer Benzoësäure-Komponente, die aus Benzoësäure oder einem Benzoësäureester ausgewählt ist, mit Alkohol in Gegenwart eines Katalysators, der erfindungsgemäß eine Kombination von Zinn-(II)-oxid und einer Phosphor-(I)-Verbindung ist. Erfindungsgemäß bevorzugte Phosphor-(I)-Verbindungen sind Phosphor-(I)-Säure (d.h. Phosphinsäure, unterphosphorige Säure) oder Salze der Phosphor-(I)-Säure (Phosphinate, Hypophosphite).

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator führt zu hohen Umsetzungsralten und hohen Ausbeuten an sehr reinem Endprodukt. Nach dem Ausfällen und Abtrennen des Katalysators kann der erhaltene Benzoësäureester in der Regel ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte zeichnen sich durch niedrige Säurezahlen, wasserklare Farben und schwachen Eigengeruch aus. Sie eignen sich daher vorzüglich zum Einsatz in kosmetischen Zubereitungen.

Der Alkohol, der im erfindungsgemäßen Veresterungsverfahren eingesetzt werden kann, ist nicht besonders beschränkt. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch zur Veresterung von Fettalkoholen oder Hydroxyfettalkoholen eingesetzt. Hier können sowohl natürliche als auch synthetische Fettalkohole Verwendung finden. Die Alkohole können gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein. Bevorzugt sind Alkohole mit einer Kettenlänge von 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 8 bis 18 und besonders bevorzugt 12 bis 15 Kohlenstoffatomen. Auch Mischungen mehrerer dieser Alkohole können eingesetzt werden. Geeignete Alkoholgemische sind beispielsweise unter der Marke Neodol® von der Shell Chemical Company, Houston, Texas, im Handel erhältlich.

Bevorzugte Alkohole des erfindungsgemäßen Veresterungsverfahrens sind lineare primäre Alkohole. Auch ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettalkohole oder auch Glykole wie Propylenglykol oder Dipropylenglykol können im Verfahren eingesetzt werden.

Üblicherweise wird der Alkohol im Überschuss zur Benzoësäure-Komponente eingesetzt. Geeignet ist beispielsweise ein molarer Überschuss von 10 bis 30 % des Alkohols über die Benzoësäure-Komponente.

Als bevorzugte Benzoësäure-Komponente der Erfindung wird Benzoësäure selbst eingesetzt. Es ist jedoch ebenfalls möglich, einen Benzoësäureester in einer Umesterungsreaktion einzusetzen. Vorteilhaft werden Ester der Benzoësäure mit niederen Alkoholen eingesetzt, die sich bei der Veresterung aus der Reaktionsmischung, gegebenenfalls bei reduziertem Druck, abdestillieren lassen. Bevorzugt wird daher der Methylester der Benzoësäure eingesetzt.

Besonders gute Ergebnisse bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden erzielt, wenn die Umsetzung der Benzoësäure-Komponente mit Alkohol zunächst in einem ersten Schritt,

nachfolgend als Schritt (A) bezeichnet, bei Normaldruck unter Erwärmung erfolgt. Die Umsetzung unter Normaldruck verhindert, dass die Benzoësäure-Komponente aus der Reaktionsmischung absublimiert. Damit würde das Edukt für die Veresterung nicht zur Verfügung stehen und zu einer reduzierten Ausbeute führen. Mit fortschreitender Umsetzung der Benzoësäure-Komponente nimmt die Gefahr, dass Ausgangsmaterial durch Sublimieren verloren geht, zunehmend ab. In einem fortgeschrittenen Stadium der Veresterung kann deshalb in einem zweiten Schritt, nachfolgend als Schritt (B) bezeichnet, die Veresterung bei erhöhter Temperatur unter reduziertem Druck fortgesetzt werden. Schritt (B) führt zur Vervollständigung der Veresterungsreaktion. Ist die Umsetzung weitgehend abgeschlossen, wird in einem nachfolgenden Schritt (C) die Veresterungsreaktion im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur beendet. In diesem Schritt (C) wird die Veresterung der Benzoësäure-Komponente mit Alkohol praktisch vollständig abgeschlossen, und der überschüssige Alkohol wird aus der Reaktionsmischung destillativ entfernt. Der zurückgewonnene Alkohol kann in einer nachfolgenden Umsetzung wieder eingesetzt werden.

Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, zu Beginn des Schritts (A) zunächst die Benzoësäure-Komponente, Alkohol und Phosphor-(I)-Verbindung vorzulegen, mit der Erwärmung zu beginnen und erst anschließen zumindest einen Teil des Zinn-(II)-oxids zuzugeben. Bevorzugt folgt die Zugabe des Zinn-(II)-oxids, bevor die Umsetzungstemperatur der Reaktionsmischung erreicht ist. Beispielsweise kann die Zugabe des Zinn-(II)-oxids erfolgen, wenn die Temperatur zwischen zwei Dritteln der Umsetzungstemperatur und der Umsetzungstemperatur der Veresterung liegt. Ein geeigneter Temperaturbereich für die Zugabe liegt beispielsweise zwischen 150 und 190 °C, insbesondere bei etwa 170 °C. Anschließend wird auf die Umsetzungstemperatur der Veresterung weiter erwärmt.

Die Umsetzung in Schritt (A) wird zweckmäßig so lange fortgesetzt, bis der Restgehalt der Benzoësäure-Komponente in der Reaktionsmischung auf kleiner/gleich 5 % zurückgegangen ist. Wird als Benzoësäure-Komponente Benzoësäure selbst eingesetzt, kann der Endzeitpunkt der Umsetzung nach Schritt (A) auch anhand der Säurezahl ermittelt werden. Zweckmäßig wird die Umsetzung in Schritt (A) abgeschlossen, wenn die Säurezahl kleiner als 25 ist. Dies entspricht etwa einem Restsäuregehalt von kleiner/gleich 5 %. Anschließend wird die Veresterung nach Schritt (B) fortgesetzt, d.h. unter reduziertem Druck.

Schritt (B) dient der Veresterung der Restmenge an Benzoësäure-Komponente. Der Druck im Reaktionsgefäß wird dabei zweckmäßig so eingestellt, dass bei der gewählten Umsetzungstemperatur hinrei-

chend gebildetes Wasser oder gebildeter Alkohol (Methanol im Falle von Benzoësäuremethylester als Edukt) aus der Reaktionsmischung abdestilliert, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern. Das Vakuum sollte jedoch möglichst nicht so groß sein, dass größere Mengen an Benzoësäure-Komponente aus der Reaktionsmischung abgezogen werden. Ein Vakuum im Bereich von etwa 200 mbar hat sich als geeignet erwiesen.

Wenn in Schritt (A) zunächst nur ein Teil des Zinn-(II)-oxids zugegeben wurde, wird nun die restliche Menge dieser Katalysatorkomponente zugefügt. Die erneute Zugabe des Zinnoxids in Schritt (B) ist für eine möglichst vollständige Veresterung von Vorteil. Zweckmäßig wird die Umsetzung in Schritt (B) fortgesetzt, bis der Restgehalt der Benzoësäure-Komponente im Reaktionsgemisch auf nicht mehr als 1 % gesunken ist.

Im Anschluss an Schritt (B) wird die Veresterungsreaktion im Hochvakuum in Schritt (C) beendet. Der Unterdruck im Reaktionsgefäß wird dabei so stark erhöht, dass Wasser im Fall der Benzoësäure oder niederer Alkohol im Fall eines Benzoësäureesters als Ausgangsprodukt aus der Reaktionsmischung praktisch vollständig entfernt wird. Währenddessen wird auch die Veresterung der Benzoësäure-Komponente vervollständigt, so dass am Ende von Schritt (C) die Säurezahl im Reaktor üblicherweise unter 0,3 liegt und entsprechend der Restgehalt an Benzoësäure-Komponente im Reaktionsgemisch auf kleiner/gleich 0,1 % abgesunken ist. Das heißt, die Veresterungsreaktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren läuft praktisch vollständig und im Wesentlichen ohne Verluste an Benzoësäure-Komponente ab.

Im Anschluss an Schritt (C) des erfindungsgemäßen Veresterungsverfahrens lässt man die Reaktionsmischung abkühlen, und der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator wird ausgefällt. Hierfür eignet sich insbesondere die Zugabe von Phosphorsäure. Anschließend wird der ausgefällte Katalysator abfiltriert. Der erhaltene Benzoësäureester ist wasserklar, besitzt eine sehr niedrige Säurezahl und einen schwachen Eigengeruch. Er kann ohne weitere Reinigungs- oder Aufbereitungsschritte verwendet und beispielsweise wie erhalten in Zubereitungen für kosmetische Anwendungen eingesetzt werden.

Die Menge an Katalysator, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, richtet sich nach den bei der Veresterung eingesetzten Ausgangskomponenten. Die für die jeweilige Veresterungsreaktion optimale Menge kann vom Fachmann ohne weiteres festgestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Menge an Zinn-(II)-oxid zwischen 0,01 und 0,6 Gew.-%, insbeson-

dere 0,03 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Benzoësäure-Komponente, betragen. Die Menge an Phosphor-(I)-Verbindung liegt vorzugsweise zwischen 0,02 und 1. Gew.-% und insbesondere zwischen 0,07 und 0,3 Gew.-%, erneut bezogen auf die Menge an eingesetzter Benzoësäure-Komponente.

Wie bereits erwähnt, kann das Zinn-(II)-oxid der Reaktionsmischung in mehreren Etappen zugefügt werden. Als vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, einen Großteil der Zinnoxid-Menge in Schritt (A) zuzufügen, wobei sich Mengen zwischen 60 und 95%, insbesondere zwischen 75 und 90%, der Gesamtmenge des Zinnoxids als zweckmäßig erwiesen haben. Die restliche Menge wird in Schritt (B) zugegeben.

Auch die Umsetzungstemperaturen hängen wesentlich von den eingesetzten Ausgangsmaterialien ab. Für die Fetalkohole oder Fetalkohol-Derivate, die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verestert werden, liegen die Umsetzungstemperaturen in der Regel zwischen 150 und 290 °C. Besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich zwischen 200 und 240 °C. Nach dem Aufwärmen der Reaktionsmischung in Schritt (A) kann die Temperatur im weiteren Verlauf der Veresterungsreaktion im Wesentlichen konstant bleiben. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass sich die Temperatur in den Schritten (A), (B) und (C) voneinander unterscheidet. Beispielsweise kann die Reaktionstemperatur im Verlauf der Veresterungsreaktion gesteigert werden, um eine möglichst vollständige Umsetzung der Benzoësäure-Komponente mit dem Alkohol zu erreichen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Das erfindungsgemäß Veresterungsverfahren liefert Benzoësäureester, die sich als Grundstoffe in kosmetischen Zubereitungen einsetzen lassen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von Cetiol® AB

Ein Gemisch von primären linearen Alkoholen mit einer Kettenlänge von 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, das unter der Marke Neodol® 25 E von der Shell Chemical Company, Houston, Texas, im Handel ist, wird in einem molaren Überschuss von 25 % mit Benzoesäure umgesetzt. Hierzu werden Alkohol und Benzoesäure mit 0,1 Gew.-% Phosphor-(I)-Säure, bezogen auf die Menge der Benzoesäure, bei Raumtemperatur und unter Normaldruck vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird unter Röhren allmählich erhitzt. Wenn die Reaktionsmischung eine Temperatur von 170°C erreicht hat, werden 0,05 Gew.-% Zinn-(II)-oxid, bezogen auf die Menge an eingesetzter Benzoesäure, zugefügt. Die Reaktionsmischung wird unter Röhren weiter auf eine Reaktionstemperatur von 220°C erhitzt. Das während der Veresterung gebildete Wasser wird aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Die Reaktion wird bei 220°C unter Normaldruck so lange fortgesetzt, bis der Restsäuregehalt in der Reaktionsmischung auf unter 5 % gesunken ist. Die Säurezahl der Reaktionsmischung liegt bei weniger als 25.

Nach Erreichen des Restsäuregehaltes von weniger als 5 % wird die Veresterungsreaktion unter Beibehaltung der Temperatur von etwa 220°C unter Anlegen eines Vakuums von etwa 200 mbar fortgesetzt, bis ein Restsäuregehalt in der Reaktionsmischung von etwa 0,9 % erreicht ist.

Anschließend wird das Vakuum auf weniger als 10 mbar erhöht, um nicht abreagierten Alkohol aus der Reaktionsmischung abzutrennen. Im Verlauf der Abtrennung des Restalkohols sinkt die Säurezahl im Reaktor auf unter 0,3, und der Restsäuregehalt erreicht einen Wert von unter 0,065 %.

Nachdem der nicht umgesetzte Alkohol vollständig aus der Reaktionsmischung entfernt wurde, lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt sie mit Phosphorsäure, um den Katalysator aus der Reaktionsmischung auszufällen. Der gefällte Katalysator wird über eine Filterpresse abgetrennt.

Der erhaltene Benzoesäureester wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist wasserklar, besitzt eine niedrige Säurezahl und nur einen sehr schwachen Eigengeruch. Es ist unter der Marke Cetiol® AB von der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG im Handel erhältlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Benzoësäureesters durch Umsetzung einer Benzoësäure-Komponente, ausgewählt aus Benzoësäure oder einem Benzoësäureester, mit Alkohol in Gegenwart eines Katalysators,
dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Zinn-(II)-oxid in Kombination mit einer Phosphor-(I)-Verbindung eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphor-(I)-Verbindung Phosphor-(I)-Säure oder ein Salz derselben verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein Fettalkohol oder ein Hydroxyfettalkohol mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere 12 bis 15 Kohlenstoffatomen, oder ein Gemisch mehrerer dieser Alkohole umgesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein linearer primärer Alkohol umgesetzt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein ethoxylierter und/oder propoxylierter Fettalkohol eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein Glykol eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol im Überschuss und insbesondere in einem molaren Überschuss von 10 bis 30 % zur Benzoësäure-Komponente eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass als Benzoësäureester Benzoësäuremethylester eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Benzoësäure-Komponente mit Alkohol zunächst in einem ersten Schritt (A) bei Normaldruck unter Erwärmung erfolgt, dann in einem zweiten Schritt (B) unter reduziertem Druck bei erhöhter Temperatur fortgesetzt und anschließend in einem Schritt (C) unter Hochvakuum bei erhöhter Temperatur abgeschlossen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass Benzoësäure-Komponente, Alkohol und Phosphor-(I)-Verbindung vorgelegt werden und zumindest ein Teil des Zinn-(II)-oxids in Schritt (A) nach Beginn der Erwärmung bei erhöhter Temperatur zugesetzt wird,
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt (A) bis zu einem Restgehalt der Benzoësäure-Komponente in der Reaktionsmischung von kleiner/gleich 5 % fortgesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (B) ein restlicher Anteil des Zinn-(II)-oxids zugesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt (B) bis zu einem Restgehalt der Benzoësäure-Komponente von kleiner/gleich 1 % in der Reaktionsmischung fortgesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Schritt (C) fortgesetzt wird, bis ein Restgehalt der Benzoësäure-Komponente in der Reaktionsmischung von kleiner/gleich 0,1 % erreicht ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach Schritt (C) ausgefällt, insbesondere durch Zugabe von Phosphorsäure ausgefällt, und abfiltriert wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass das Zinn-(II)-oxid in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Benzoësäure-Komponente, und die Phosphor-(I)-Verbindung in einer Menge von 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders 0,07 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Benzoësäure-Komponente, eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass 60 bis 95%, insbesondere 75 bis 90%, des Zinn-(II)-oxids in Schritt (A) und die restliche Menge in Schritt (B) zugesetzt werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 150 bis 290 °C, insbesondere bei 200 bis 240 °C, erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/004589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C69/78 C07C67/03 C07C67/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 275 222 A (SCALA JR THOMAS L) 23 June 1981 (1981-06-23) the whole document	1-19
Y	US 4 791 097 A (WALEE ISMAIL ET AL) 13 December 1988 (1988-12-13) the whole document	1-19
Y	EP 0 673 916 A (HULS AMERICA INC) 27 September 1995 (1995-09-27) page 4 - page 11	1-19
Y	US 2002/128523 A1 (OOMS ET AL.) 12 September 2002 (2002-09-12) *das ganze Dokument; insbesondere Absatz 39*	1-19
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2004

Date of mailing of the international search report

24/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lorenzo Varela, M.J.

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290672 retrieved from XFIRE accession no. RID757774 abstract	1-19
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290673 retrieved from XFIRE accession no. RID1872654 abstract	1-19
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290674 retrieved from XFIRE accession no. RID3552563 abstract	1-19
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290675 retrieved from XFIRE accession no. RID757779 abstract	1-19

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4275222	A	23-06-1981	NONE			
US 4791097	A	13-12-1988	NONE			
EP 0673916	A	27-09-1995				
			US	5006585 A	09-04-1991	
			EP	0673916 A1	27-09-1995	
			AU	628221 B2	10-09-1992	
			AU	6214590 A	14-03-1991	
			CA	2024535 A1	06-03-1991	
			DD	299174 A5	02-04-1992	
			DE	69025832 D1	18-04-1996	
			DE	69025832 T2	07-11-1996	
			DE	69031923 D1	12-02-1998	
			DE	69031923 T2	03-09-1998	
			EP	0416822 A2	13-03-1991	
			IE	903204 A1	13-03-1991	
			JP	1986154 C	08-11-1995	
			JP	3118349 A	20-05-1991	
			JP	6088951 B	09-11-1994	
			KR	9606549 B1	17-05-1996	
			MX	9205271 A1	31-03-1994	
			US	5039728 A	13-08-1991	
			US	5153342 A	06-10-1992	
US 2002128523	A1	12-09-2002	DE	10110746 A1	12-09-2002	
			EP	1238961 A1	11-09-2002	
			JP	2002308826 A	23-10-2002	

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C07C69/78 C07C67/03 C07C67/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 275 222 A (SCALA JR THOMAS L) 23. Juni 1981 (1981-06-23) das ganze Dokument	1-19
Y	US 4 791 097 A (WALELE ISMAIL ET AL) 13. Dezember 1988 (1988-12-13) das ganze Dokument	1-19
Y	EP 0 673 916 A (HULS AMERICA INC) 27. September 1995 (1995-09-27) Seite 4 - Seite 11	1-19
Y	US 2002/128523 A1 (OOMS ET AL) 12. September 2002 (2002-09-12) *das ganze Dokument; insbesondere Absatz 39*	1-19

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. August 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

24/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lorenzo Varela, M.J.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290672 gefunden im XFIRE accession no. RID757774 Zusammenfassung	1-19
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290673 gefunden im XFIRE accession no. RID1872654 Zusammenfassung	1-19
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290674 gefunden im XFIRE accession no. RID3552563 Zusammenfassung	1-19
Y	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002290675 gefunden im XFIRE accession no. RID757779 Zusammenfassung	1-19

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4275222	A	23-06-1981	KEINE		
US 4791097	A	13-12-1988	KEINE		
EP 0673916	A	27-09-1995	US 5006585 A EP 0673916 A1 AU 628221 B2 AU 6214590 A CA 2024535 A1 DD 299174 A5 DE 69025832 D1 DE 69025832 T2 DE 69031923 D1 DE 69031923 T2 EP 0416822 A2 IE 903204 A1 JP 1986154 C JP 3118349 A JP 6088951 B KR 9606549 B1 MX 9205271 A1 US 5039728 A US 5153342 A	09-04-1991 27-09-1995 10-09-1992 14-03-1991 06-03-1991 02-04-1992 18-04-1996 07-11-1996 12-02-1998 03-09-1998 13-03-1991 13-03-1991 08-11-1995 20-05-1991 09-11-1994 17-05-1996 31-03-1994 13-08-1991 06-10-1992	
US 2002128523	A1	12-09-2002	DE 10110746 A1 EP 1238961 A1 JP 2002308826 A	12-09-2002 11-09-2002 23-10-2002	